

1

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
11. Oktober 2001 (11.10.2001)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
**WO 01/75216 A1**

- (51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: D06M 15/39, 15/423, 15/263, 13/224, 11/79
- (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/CH01/00211
- (22) Internationales Anmeldedatum: 2. April 2001 (02.04.2001)
- (25) Einreichungssprache: Deutsch
- (26) Veröffentlichungssprache: Deutsch
- (30) Angaben zur Priorität:  
660/00 4. April 2000 (04.04.2000) CH  
1218/00 16. Juni 2000 (16.06.2000) CH  
556/01 26. März 2001 (26.03.2001) CH
- (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): SCHOELLER TEXTIL AG [CH/CH]; Bahnhofstrasse 17, Postfach, CH-9475 Sevelen (CH).
- (72) Erfinder; und  
(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): KLAUS, Alfred [CH/CH]; Oberortweg 19, CH-8802 Au (CH). MARTE, Walter [AT/CH]; Bärenfelsstrasse 3, CH-9631 Ullsbach (CH). MEYER, Ulrich [CH/CH]; Kurvenstrasse 36, CH-8006 Zürich (CH). WAEBER, Peter [CH/CH]; Primelweg 14b, CH-9230 Flawil (CH).
- (74) Anwalt: DR. SCHNEIDER & PARTNER; Gotthardstrasse 54, Postfach 530, CH-8027 Zürich (CH).
- (81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT, AT (Gebrauchsmuster), AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, CZ (Gebrauchsmuster), DE, DE (Gebrauchsmuster), DK, DK

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: FINISH OF TEXTILE FIBRES, TISSUES AND FABRICS

(54) Bezeichnung: AUSRÜSTUNG VON TEXTILEN FASERN, GEWEBEN UND FLÄCHENGEBILDEN

(57) Abstract: The invention relates to a method for applying a finishing layer to a textile carrier material. According to the inventive method, a water repellent layer or oil repellent layer, a so-called finishing layer is applied to a carrier material of the group of fibres, tissues and fabrics. The water or oil repellent finishing layer comprises at least two water or oil repellent components. A first component comprises at least one dispersing agent and a second component comprises at least one dispersed phase or a colloid. The dispersing agent and the dispersed phase are present in a gel state. The colloids of the dispersed phase are distributed in the dispersing agent in an anisotropic manner in such a way that the colloids are present in a concentrated form in the region of the finishing surface which forms a phase boundary layer between the finishing layer and the surrounding atmosphere. According to the finishing method and a first step thereof, the dispersion that is present as a colloidal solution is applied to the carrier material and is converted into a gel state in a subsequent step. The components of the dispersion are provided with an inherent capability of self-organisation. Said capability is used for obtaining the anisotropic distribution. The invention also relates to textile articles being provided with the novel water or oil repellent finishing layer. Said articles are equal or superior to products produced according to known finishing methods, with respect to the functional characteristics thereof and on the highest level. Said articles enable the chemicals which are ecologically harmful, might be harmful to health and are conventionally used to be entirely or partially replaced by novel compounds that are not in use until now.

(57) Zusammenfassung: Es wird ein Verfahren zur Applikation einer Ausrüstungsschicht auf ein textiles Trägermaterial vorgeschlagen. Mit dem neuen Verfahren wird auf ein Trägermaterial aus der Gruppe von Fasern, Geweben und Flächengebilden eine Hydrophobierungs- oder Oleophobierungsschicht, eine sogenannte Ausrüstungsschicht appliziert. Die Hydrophobierungs- oder Oleophobierungs-Ausrüstungsschicht umfasst mindestens zwei Hydrophobierungs- oder Oleophobierungs-Komponenten, wobei eine erste Komponente mindestens ein Dispersionsmittel und eine zweite Komponente mindestens eine dispergierte Phase oder Kolloid umfasst und Dispersionsmittel und dispergierte Phase in einem Gelzustand vorliegen. Die Kolloide der dispergierten Phase sind anisotrop im Dispersionsmittel verteilt, so dass die Kolloide im Bereich der Ausrüstungsoberfläche, welche eine Phasengrenzschicht zwischen Ausrüstungsschicht und umgebender Atmosphäre bildet, konzentriert vorliegen. Beim Ausrüstverfahren wird in einem ersten Schritt die in einem Sol-Zustand vorliegende Dispersion auf das Trägermaterial appliziert und in einem nachfolgenden Schritt in einen Gelzustand überführt. Die Komponenten der Dispersion besitzen eine inhärente Fähigkeit zur Selbstorganisation, welche zum Erzielen der anisotropen Verteilung genutzt wird. Es werden ebenfalls textile Artikel mit der neuen Hydrophobierungs- oder Oleophobierungs-Ausrüstungsschicht vorgeschlagen, die in ihren funktionellen Eigenschaften den nach bekannten Ausrüstverfahren hergestellten Produkten auf höchstem Niveau ebenbürtig oder überlegen sind, es dabei aber erlauben, die heute standardmässig eingesetzten umweltschädlichen und gesundheitlich bedenklichen Chemikalien durch neue, bisher nicht gebräuchliche Verbindungen ganz oder teilweise zu ersetzen.

WO 01/75216 A1



(Gebrauchsmuster), DM, DZ, EE, EE (Gebrauchsmuster), ES, FI, FI (Gebrauchsmuster), GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SK (Gebrauchsmuster), SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.

ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

**Veröffentlicht:**

— mit internationalem Recherchenbericht

(84) **Bestimmungsstaaten (regional):** ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK,

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes, und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

### Ausrüstung von textilen Fasern, Geweben und Flächengebilden

Die Erfindung betrifft wasser- und ölabweisende textile Fasern und Flächengebilde sowie ein Verfahren zur Ausrüstung von textilen Fasern, Geweben und Flächengebilden, insbesondere zur Erzeugung von wasch- und reinigungsbeständigen wasser- und ölabweisenden Ausrüsteffekten auf textilen Fasern, Geweben und Flächengebilden. Diese Ausrüsteffekte werden allgemein als Hydrophobierungs- und Oleophobierungs-Ausrüstung bezeichnet.

In der Textilveredlung werden heute eine Vielzahl von Hydrophobierungschemikalien angewendet, wobei einerseits zwischen wasch- und nichtwaschpermanenten und andererseits zwischen fluorcarbon- und nicht fluorcarbonhaltigen Hydrophobierungsmitteln unterschieden wird. Eine weitere Gruppe stellen die silikonhaltigen Hydrophobierungsmittel dar. Der Einsatz silikonhaltiger Hydrophobierungsmittel ist auch in Kombination mit Fluorcarbonharzen bekannt. Schwermetallhaltige Fettsäurederivate, insbesondere Paraffine mit metallorganischen Verbindungen, werden alleine und in Kombination mit Fluorcarbonharzen bei der Ausrüstung von textilen Fasern, Geweben und Flächengebilden eingesetzt.

Allen Hydrophobierungsmitteln gemeinsam ist ihr mehr oder weniger unpolarer, nicht wasserlöslicher Charakter, weshalb sie in Form von Emulsionen bzw. Mikroemulsionen verwendet werden.

Die nicht waschpermanenten Hydrophobierungsmittel haben heute eine geringe Bedeutung, da auch die Qualität der damit zu erzielenden Hydrophobierungseffekte nicht mehr den heutigen Standards und Anforderungen entspricht.

Die meistens anzutreffenden Produkte bzw. die damit gefertigten Ausrüstungen basieren auf reaktiven, fettmodifizierten  $\alpha$ -

Aminoalkylierungsprodukten, Fluorcarbonharzen und Silikonderivaten bzw. deren Mischungen. Die besten Hydrophobierungseffekte lassen sich gemäss der heutigen Arbeitsweise nur mit Fluorcarbonharzen bzw. in Kombination mit fettmodifizierten, reaktiven, präpolykondensierten  $\alpha$ -Aminoalkylierungsprodukten (Extendern) und selbstvernetzenden Bindemitteln (Booster) erreichen.

Als fettmodifizierte reaktivgruppenhaltige Verbindungen werden all jene bezeichnet, welche parallel zu mindestens einer Reaktivgruppe einen oder mehrere Alkylreste ( $C_8 - C_{25}$ ) kovalent gebunden enthalten. Die vorzugsweise angewendeten fettmodifizierten

$\alpha$ -Aminoalkylierungsprodukte sind  $>N$ -Methylolverbindungen von Fettaminen, Fettsäureamiden sowie mit Formaldehyd methylolierte Harnstoffderivate, deren Methylolfunktionen auch teilweise verethert sein können.

Aufgrund des gesteigerten Umweltbewusstseins der Konsumenten auf der einen Seite und zunehmend strenger werdenden gesetzlichen Richtlinien auf der anderen Seite werden vermehrt Textilausrüstungen gefordert, welche auch neuesten Oekologiestandards gerecht werden. Dies bedeutet, dass sowohl die verwendeten Fasermaterialien als auch Farb- und Ausrüststoffe im weitesten Sinne umweltverträglich sein müssen. Der Konsument verlangt Textilien, die unbedenklich getragen werden können. Bei Kleidungsstücken bedeutet dies, dass sie hautverträglich und frei von allergieauslösenden Stoffen sein sollen, dabei aber höchste Ansprüche an Tragkomfort und Funktionalität erfüllen.

Während der Herstellung der Textilien muss die Unbedenklichkeit im Umgang mit den verwendeten Rohstoffen und Ausrüst- und Hilfsstoffe sichergestellt sein. Auch die unbedenkliche Entsorgbarkeit der während der Produktion und Veredelung anfallenden Abfallchemikalien, Abwässer und Abluft wird gefordert. Und im Sinne eines geschlossenen Systems sollen die

Textilen schlussendlich mit geringstmöglicher Umweltbelastung entsorgt oder recycelt werden können.

In der Summe führen diese Forderungen bereits heute zu einer Ächtung vieler Farbstoffe, halogenierter und silikonhaltiger Chemikalien sowie der Silikone selbst wie sie z.B. in den Hydrophobierungsausrüstungen von Bekleidungs- und technischen Geweben verwendet werden. Speziell halogenierte Ausrüstungsmittel führen bei deren Verwendung zu nur schwer entsorgbaren Abwasserinhaltsstoffen sowie zu Entsorgungsproblemen der damit ausgerüsteten technischen Textilien und Bekleidungsstücke nach abgelaufener Lebensdauer.

Aufgabe der Erfindung ist es, ein neues Textilausrüstungsverfahren insbesondere zur Hydro- und Oleophobierung von Textilien (Wasserabstossung und Oelabweisung) zu realisieren, das es ermöglicht textile Fasern und Flächegebilde herzustellen, die in ihren funktionellen Eigenschaften den nach bekannten Ausrüstverfahren hergestellten Produkten auf höchstem Niveau ebenbürtig oder überlegen sind, es dabei aber erlauben die heute standardmässig eingesetzten Chemikalien durch neue, bisher nicht gebräuchliche Verbindungen ganz oder teilweise zu ersetzen.

Es ist eine weitere Aufgabe der vorliegenden Erfindung Hydro- und Oleophobierungen von Textilien zur Verfügung zu stellen, die es ermöglichen, eine mit der Zeit nachlassende hydro- oder Oleophobierungswirkung wieder ganz oder zumindest teilweise zu regenerieren.

Es ist eine weitere Aufgabe der vorliegenden Erfindung ein Textilausrüstungsverfahren zur Verfügung zu stellen, welches es erlaubt, auf unerwünschte umweltunverträgliche Chemikalien zu verzichten, ohne bei der Qualität und Funktionalität der Ausrüstung Abstriche machen zu müssen.

Diese Aufgaben werden durch eine neue Hydrophobierungs- oder Oleophobierungs-Ausrüstungsschicht gemäss Patentanspruch 1,

neue textile Artikel gemäss Patentanspruch 19 und ein neues Ausrüstverfahren gemäss Patentanspruch 23 gelöst.

Ein wesentliches Merkmal der Erfindung ist die Verwendung eines Dispersions-Systems (wobei Dispersionen auch Emulsionen umfassen) als ein "guest-host"-System, welches eine räumliche Selbstorganisation der Ausrüstkomponenten ermöglicht. Durch die Selbstorganisation der "guest"- und "host"-Komponenten, respektive der dispergierten Phase und des Dispersionsmittels kommt es zur anisotropen Verteilung der "guest"-Komponente oder dispergierten Phase innerhalb der "host"-Komponente innerhalb der Ausrüstungsschicht. Die "guest"-Komponente konzentriert sich in der fertigen Ausrüstungsschicht an der Ausrüstungsschichtoberfläche und dominiert dadurch die physikalischen, chemischen und physikalisch-chemischen Eigenschaften an dieser Phasengrenzfläche zwischen der applizierten Ausrüstungsschicht und umgebender Atmosphäre.

Durch gelbildende Zusätze in der Wasserphase des Dispersions-Systems wie z.B. hochmolekulare lösliche Polysaccharide oder polare, vernetzende Komponenten wie z.B. Glycerin und methoxymethylolierte Harnstoffderivate tritt parallel zur erwähnten Selbstorganisation eine Membranbildung auf dem Gewebe ein. Bei diesem Vorgang teilt sich das zu Beginn homogene Dispersions-System in Abhängigkeit der Trocknungsbedingungen in zwei als Koazervat bezeichnete flüssige Phasen. Eine der beiden enthält vorwiegend die gelbildenden Polymeranteile, während die andere durch die unpolaren wasser- bzw. ölabstossenden Komponenten dominiert ist. Durch die während der Trocknung fortschreitende Vernetzungsreaktion und Desolvatation tritt eine Kontraktion des Polymergels auf, in deren Folge aus der vormals als Gel vorliegenden Struktur das Porensystem einer Membran entsteht.

Die fertige Ausrüstungsschicht stellt im wesentlichen eine Dispersion im Gelzustand dar. Das heterodisperse System kann zur Ausbildung kolumnarer Strukturen und damit zur Bildung einer mikrorauen Oberfläche auf dem ausgerüsteten Textil genutzt werden, welche einen so genannten "Lotus"-Effekt

aufweist. Dieses Phänomen ist aus der Natur bekannt (Ultrastructure and chemistry of the cell wall of the moss *Rhacocarpus purpurascens*: a puzzling architecture among plants [1,2]) und wird gemäss der vorliegenden Erfindung auf textile Hydrophobierungs- oder Oleophobierungs-Ausrüstungen übertragen. Der natürliche "Lotus"-Effekt basiert auf einer dreidimensionalen Oberflächenstruktur, wobei die durch Selbstorganisation auf Blättern entstandenen Wachskristalle eine Mikrorauigkeit erzeugen, welche den Selbstreinigungseffekt der Pflanze sehr begünstigt [3].

Die Selbstorganisation und Membranstrukturbildung, respektive der Trend zur partiellen Phasentrennung der "guest"- und "host"-Komponenten führt zur Anreicherung der hydrophoben oder oleophoben "guest"-Komponenten an der Oberfläche, respektive der Phasentrennschicht zwischen Ausrüstungsschicht und der Umgebungsluft. Die Selbstorganisation der "guest"- und "host"-Komponenten führt somit zu erheblich gesteigerten Hydrophobierungs- oder Oleophobierungseffekten an der Ausrüstungsschichtoberfläche im Vergleich zu einem gleichmässig verteilten System.

Das neue Ausrüstverfahren ermöglicht es, im Gegensatz zu den bekannten Verfahren, bei Bedarf ganz oder teilweise auf umweltunverträgliche Chemikalien zu verzichten. Die jeweils einzusetzenden Chemikalien werden einerseits aufgrund des Anforderungsprofils der Ausrüstung und andererseits anhand ihrer physikalischen, chemischen und physikalisch-chemischen Eignung im Sinne der a) Entstehung der gewünschten dreidimensionalen Oberflächenstruktur (der kolumnaren Struktur zur Erzielung des "Lotus"-Effektes) und/oder b) einer sich ausbildenden inhärenten Phaseninstabilität der Hydrophobierungs- oder Oleophobierungsflotte ausgewählt.

Hierzu werden gemäss Patentanspruch 1 mindestens zwei unterschiedliche Hydrophobierungschemikalien sowie vernetzbare, gelstrukturbildende Chemikalien (Dispersionsmittel und dispergierte Phase) auf die Faser- oder Gewebeoberfläche

appliziert, welche aufgrund ihrer physikalischen, chemischen und physikalisch-chemischen Eigenschaften während eines anschliessenden Trocknungs- und Fixierprozesses die erwünschte Mikrorauhigkeit und/oder eine inhärente Phaseninstabilität der Hydrophobierungsflotte ergeben.

Die Selbstorganisation und Membranbildung wird sowohl über die Phaseninstabilität als auch durch Phasenübergänge einer oder mehrerer Ausrüstkomponenten bestimmt.

Wesentliche Eigenschaften des Hydrophobierungssystems sind somit unterschiedliche Aggregatzustände der Hydrophobierungskomponenten und/oder die thermodynamische Instabilität der Mischphase (Öl in Wasser Emulsion), in deren Folge eine der Hydrophobierungskomponenten sich im Rahmen eines Selbstorganisierungsprozesses verstärkt an der Grenzschicht (Flüssigkeits-/Gasphase, oder Fest-/Gasphase) ähnlich einem Tensid orientiert oder beispielsweise kolumnare Strukturen entstehen lässt. Die beim Auftragen solförmige Dispersion wird im weiteren Verfahren in einen Gelzustand überführt. Hierbei bildet eine der Hydrophobierungskomponenten, nämlich der "host" oder das Dispersionsmittel eine amorphe Matrix oder Membranstruktur, in welche die Zweitkomponente, nämlich der "guest" oder die dispergierte Phase eingelagert ist, entsprechend einem "guest-host"-System.

Die Zweit- oder "guest"-Komponenten lassen sich anhand ihrer funktionalen Eigenschaften grob in zwei Gruppen einteilen. Einerseits kann von "Lotus"-Komponenten gesprochen werden, und andererseits von "Micellen"-Komponenten. Beide Gruppen von Komponenten besitzen während der Trocknung bis zu deren Fixierung eine gewisse Mobilität, welche für die Selbstorganisation und somit für den gewünschten Hydrophobierungs- oder Oleophobierungseffekt von entscheidender Bedeutung ist.

Die neue Ausrüstungsschicht ermöglicht es den Gelzustand von Dispersionsmittel und dispergierter Phase durch Energiezufuhr zumindest teilweise reversibel in einen Sol-Zustand zu



überführen. Dies erlaubt es, vor allem nach längerer Beanspruchung der Ausrüstungsschicht, die nachlassende Hydro- oder Oleophobie, wieder ganz oder zumindest teilweise zu regenerieren. Dabei muss keinerlei Material von aussen zugeführt werden. Die Fähigkeit zur Selbstorganisation und die Mobilität der Kolloide in der solförmigen Dispersion führt zur Reorganisation und Konzentrierung an der Oberfläche der Ausrüstungsschicht, der Grenzschicht zum umgebenden Medium. Im einfachsten Fall kann die wasser- oder ölabstossende Wirkung eines textilen Artikels mit der neuen Ausrüstungsschicht schon durch einfaches Erhitzen im Wäschetrockner aufgefrischt werden.

Das beschriebene "guest-host"-System kann, gemäss dem Anforderungsprofil der Ausrüstung durch zusätzliche Komponenten erweitert werden. Beispiele sind die Mitverwendung polymerer Filmbildner, um einerseits die Haftung auf dem Textilmaterial und andererseits die Waschpermanenz der Ausrüstung zu verbessern.

Von wesentlicher Bedeutung für die Selbstorganisation bzw. Ausbildung von kolumnaren Strukturen ist die Herstellung der Hydrophobierungs- oder Oleophobierungsflotten. Hierzu wird die mengenmässige Hauptkomponente (Extender) des Hydrophobierungs- oder Oleophobierungssystems in eine wässrige Emulsion gebracht, in welche die Zweitkomponente, die in der Regel noch unpolarer als die Hauptkomponente ist, einemulgiert wird. Parallel dazu wird eine zweite Lösung, welche die gelbildenden Chemikalien, also den polymeren Binder und allfällige Katalysatoren enthält hergestellt. Mit den beiden Lösungen wird eine Öl-in-Wasser-Emulsion erzeugt indem die Hydrophobierungsmittel enthaltende Emulsion in die wässrige, die Gelierungschemikalienenthaltende Lösung einemulgiert wird. Das Emulgieren der Hydrophobierungs- oder Oleophobierungs-Komponenten erfolgt z.B. mit schnell drehenden Rühr- (Rotor/Stator-Prinzip) oder Hochdruck-Mischsystemen. Die so hergestellten Hydrophobierungs- oder Oleophobierungsflotten werden mit industrieüblichen Applikationstechniken wie Foulardieren, Beschichten, Sprühen oder Schäumen auf das Textilgut aufgetragen.

Zur besseren Haftung der Hydrophobierungs- oder Oleophobierungsschicht können speziell bei synthetischen Fasermaterialien Haftschichten aufgebracht werden, welche auch als Primer-Schichten bezeichnet werden. Das Ziel der Erstellung einer Primer-Schicht bei Synthesegeweben ist die Bereitstellung direkt oder indirekt polymerfixierter Reaktivgruppen zur kovalenten Fixierung der Hydrophobierungs- oder Oleophobierungs- bzw. Binderchemikalie der Hydrophobierungs- oder Oleophobierungsschicht. Primer-Schichten bei nativen Fasermaterialien dienen beispielsweise zur Steuerung der Quellung oder der oft parallel zur Hydrophobierung oder Oleophobierung geforderten Knitterfreiheit.

Die Erzeugung von Primerschichten und deren Anwendung sind vom chemischen Charakter des Trägermaterials abhängig. Es hat sich als vorteilhaft erwiesen bei Trägermaterialien aus synthetischen oder Regenerat-Fasern, Geweben oder Flächengebilden die Primerschicht entweder direkt aus einer modifizierten Trägermaterialoberfläche zu formen, oder vernetzte natürliche oder synthetische Hydroxyl-, Carbonyl-, Amino- oder Thiolgruppen-haltige Polymere auf das Trägermaterial aufzubringen. So bieten zum Beispiel Polyester-materialien die Möglichkeit via Teilverseifung des Polyesters polymerfixierte Hydroxyl- und Carboxylgruppen zu erzeugen. Bei diesen Teilverseifungen werden obere Schichten des Polyestermaterials entfernt, die anteilig 0.01 bis 1% des Polyestermaterials, vorzugsweise 0.2 bis 0.4%, entsprechen.

Indirekt polymerfixierte Reaktivgruppen können beispielsweise durch das Aufbringen von natürlichen oder synthetischen hydroxylgruppenhaltigen Polymeren wie Lignin, Polysacchariden, Polyvinylalkohol etc. und anschliessendes Vernetzen mit beispielsweise Isocyanaten oder  $\alpha$ -Aminoalkylierungsprodukten wie z.B. Dimethylolethylenharnstoff oder Hexamethylolmelamin-Derivaten erzeugt werden.

Die in Kombination mit den Hydrophobierungsmitteln eingesetzten polymeren Binder oder Gelbildner können vernetzbare, polykondensierte Formaldehydharze (Luwipal 66 der Firma BASF)

oder deren Einzelkomponenten, präpolymere Acryl- oder Methacrylsäurederivate, Isocyanate, Polyurethane etc. in Verbindung mit mehrfach-reaktivgruppentragenden Verbindungen wie z.B. Polysacchariden, Glycerin oder Gelatine sein. Alle Binder- beziehungsweise Gelierungssysteme zeichnen sich durch eine begrenzte Wassermischbarkeit aus, welche sie inhärent oder nach entsprechender thermischen Behandlung als Eigenschaft besitzen.

Als Hydrophobierungshauptkomponenten, auch als Extender bezeichnet, können monomere oder präpolymere bzw. präpolykondensierte, jedoch immer fettmodifizierte unpolare Acrylate, Methacrylate, Isocyanate oder Epoxyd- und Harnstoffderivate, welche sich durch eine thermische Behandlung und entsprechende Katalysatoren waschbeständig auf dem Textilgut fixieren lassen, eingesetzt werden.

Die "guest"-Komponente oder dispergierte Phase, welche aufgrund ihrer Eigenschaften vorwiegend für die Selbstorganisation der Hydrophobierungs- oder Oleophobierungsschicht (Phasenseparation) und die Ausbildung kolumnarer Strukturen mit gerichteter Orientierung an der Phasengrenzfläche verantwortlich ist, kann je nach Anforderungsprofil der Ausrüstung aus sehr unterschiedlichen, jedoch immer sehr unpolaren, wasser- oder ölabstossenden Hilfsstoffen bestehen.

- Speziell zu erwähnen sind Silikonöle, fettmodifizierte Ester, Ether oder Amide (wie zum Beispiel Glycerinester und -ether, Sorbitanester und -ether) als hochsiedende, unpolare Flüssigkeiten, welche während des Fixierprozesses zur Phasengrenzfläche (Festkörper/Gas) diffundieren und in einer den Hydrophobierungs- oder Oleophobierungseffekt begünstigenden Position fixiert werden.
- Eine weitere Gruppe stellen Fettsäureester, Alkylether ( $C_{12}$  -  $C_{25}$ ) und beispielsweise polykondensierte Fettsäureamide dar, welche als Feststoffe in die Hydrophobierungs- oder Oleophobierungsemulsion eindispersiert werden und während

der anschliessenden thermischen Fixierung ganz oder nur teilweise schmelzen und im Sinne des gewünschten Effektes die Phasengrenzfläche mit ihren physikalischen Eigenschaften dominieren.

- Eine dritte Gruppe umfasst Substanzen, welche kolumnare Strukturen ausbilden. Hierzu zählen z.B. mikronisierte Wachse (Partikelgrössen von 0.1 - 50  $\mu\text{m}$ , vorzugsweise um die 20  $\mu\text{m}$ ) wie z.B. Polyolefin- und Fettsäureamidwachse sowie Wachse als fettmodifizierte Aminoalkylierungsprodukte und hydrophobe Siliziumdioxidpartikel (Partikelgrössen von 5 bis 100 nm), vorzugsweise Nanopartikel mit Partikelgrössen von 5 bis 50 nm, die ebenfalls in die Hydrophobierungs- oder Oleophobierungsflotte eindispersiert und anschliessend in der Ausrüstungsschicht fixiert werden. Beispiele solcher Substanzen sind Ceridust-Wachse (Clariant) oder Aerosile (Degussa), welche bevorzugt angewendet werden.

Die anschliessenden Beispiele geben einen Einblick in die Effizienz des Verfahrens.

**Beispiel 1:** Auf ein Polyestergewebe mit einem Quadratmetergewicht von 180 g wird durch Teilverseifung (0.3 %) eine Primer-Schicht zur Haftvermittlung zwischen Polyester und Hydrophobierungsschicht erzeugt. Das so vorbehandelte Gewebe wird mit einer Hydrophobierungsflotte mit einem Flottenauftrag von ca. 60 % imprägniert, anschliessend getrocknet und bei 150 °C während 3 Minuten kondensiert. Die Hydrophobierungsflotte enthält die folgenden Komponenten:

Wasser	923.5	ml/l
Zitronensäure	5	g/l
Aluminiumsulfat	0.5	g/l
Perapret HVN (Binder)	26	g/l
Guar (Gelbildner)	2	g/l
Phobotex FTC (Extender)	40	g/l

Glycerin-Monooleat

5

g/l

Das hydrophobierte Gewebe zeichnet sich durch sehr gute Testnoten aus, wie sie üblicherweise nur bei Verwendung von Fluorcarbonharzen bzw. Silikonimprägnierungen zu erhalten sind (Tab. 1). Als Bewertungskriterien dienen der Spraytest nach ISO 4920-1981, die Abperlnote nach Bundesmann (ISO 9865/1993) sowie die gravimetrisch ermittelte, prozentuale Wasseraufnahme während des Beregnungstestes.

Tab. 1: Testwerte der Hydrophobierung

	Original	nach 3 Wäschen (gem. EN 26330)
Spraytest	100 %	100 %
Wasseraufnahme	9 %	12 %
Abperlnoten	1'/5, 5'/5, 10'/5	1'/5, 5'/4, 10'/4

**Beispiel 2:** Auf einem Polyestergewebe mit einem Quadratmetergewicht von 250 g wird durch Teilverseifung (0.5 %) eine Primer-Schicht erstellt. Das so vorbehandelte Gewebe wird auf einem Foulard mit einem Flottenauftrag von 55 % imprägniert und kontinuierlich auf einem Spannrahmen bei 80 °C getrocknet. Die Fixierung der Hydrophobierungsausrüstung erfolgt bei 160 °C während drei Minuten.

Die Hydrophobierungsflotte enthält neben den übrigen Komponenten hydrophobierte Siliziumdioxid-Nanopartikel (Aerosil R812S), welche für die kolumnaren Strukturen der Hydrophobierungs-Schicht verantwortlich sind.

Wasser	757	ml/l
Essigsäure	5	g/l
Aluminiumsulfat	0.5	g/l
Glycerin	3	g/l
Lyofix CHN	9	g/l
Cerol EWL	220	g/l
Tripalmitin	4	g/l
Aerosil R812S	1.5	g/l

Das behandelte Gewebe zeichnet sich neben sehr guten Hydrophobierungsergebnissen (Tab. 2), durch einen sehr weichen "trockenen" Griff aus; dies im Unterschied zu Silikon-Hydrophobierungen, welche einen glatten Griff erzeugen. Ein weiterer Vorteil ist die verbesserte Schiebefestigkeit des Gewebes. Die Bewertungskriterien sind analog jenen des Beispiels 1.

Tab. 2: Testwerte der Hydrophobierung

	Original	nach 3 Wäschen
Spraytest	100 %	100 %
Wasseraufnahme	7 %	9 %
Abperlnoten	1'/5, 5'/5, 10'/5	1'/5, 5'/5, 10'/5

**Beispiel 3:** Ein abgekochtes und gebleichtes Baumwollgewebe mit einem Quadratmetergewicht von 150 g wird vor der Hydrophobierung mit einer Vernetzer enthaltenden Lösung imprägniert, um bei späterer Wasserkontamination das Eindringen des Wassers in die Fasern bzw. die Faserquellung zu minimieren. Zur Herstellung dieser Primer-Schicht enthält die Imprägnierflotte 10 g/l Rucon FAN (Rudolf Chemie), 3 g/l Zitronensäure, 5 g/l Magnesiumchlorid und 10 g/l Perapret HVN (BASF). Nach der Imprägnierung mit der Primer-Flotte wird das Gewebe bei 110 °C während zwei Minuten getrocknet. Nun erfolgt

die Applikation der Hydrophobierungsflotte, welche sämtliche Komponenten zur Erzeugung des durch Phasenseparation entstehenden Hydrophobierungseffektes enthält.

Wasser	922.3	ml/l
Guar	2	g/l
Citronensäure	3	g/l
Aluminiumsulfat	1	g/l
Phobotex FTC	50	g/l
Methacrylsäuredodecylester	15	g/l
Harnstoffperoxid	1.5	g/l
Eisensulfat	0.2	g/l
Tris-(trimethylsilyl)-phosphat	5	g/l

Nach der auf einem Foulard durchgeführten Gewebeamprägung (Flottenauftrag 72 %) erfolgt die Trocknung bei 100 °C auf einem Spannrahmen. Die Fixierung der Hydrophobierungs-Chemikalien wird ebenfalls auf einem Spannrahmen bei 160°C während zwei Minuten durchgeführt.

Die auf diese Weise erzeugte Hydrophobierung zeigt analoge Prüfwerte wie sie für die Beispiele 1 und 2 gefunden wurden.

Tab. 3: Testwerte der Hydrophobierung

	Original	nach 3 Wäschen
Spraytest	100 %	100 %
Abperlnoten	1'/5, 5'/5, 10'/5	1'/5, 5'/5, 10'/5

**Beispiel 4:** Ein vorbehandeltes und gefärbtes Baumwoll-/Polyestergewebe (70/30) mit einem Quadratmetergewicht von 120 g wird zur nachfolgenden Vernetzung des Baumwollanteiles mit einer Vernetzerlösung imprägniert und bei 130 °C getrocknet und vorkondensiert. Als Vernetzer dient ein formaldehydarmes Harnstoffderivat (Dimethoxy-ethylenharnstoff), unter Verwendung

von Cirtonensäure und Magnesiumchlorid als Katalysatoren.

In einem zweiten Arbeitsgang erfolgt die Oleophobierung des Gewebes indem eine Flotte mit den folgenden Komponenten auf das Gewebe appliziert und während einer Minute bei 120 °C getrocknet wird. Die Flottenaufnahme beträgt 65 % bezogen auf das Gewebetrockengewicht.

Wasser	953	ml/l
Essigsäure 60 %	1	ml/l
Ruco-Guard EPF 1561	40	g/l
Ruco-Guard LAD	4	g/l
Aerosil R812S	2	g/l

Die Fixierung wird auf dem Spannrahmen bei einer Temperatur von 160 °C, während einer Minute durchgeführt.

Das ausgerüstete Gewebe zeigt sehr gute wasser- und ölabweisende Eigenschaften wie dies die Testwerte der Tabelle 4 zeigen.

Tab.4: Messwerttabelle der Oleophobierung

	Original	nach 3 Wäschen
Spraytest	100 %	100 %
Abperlnoten	1'/5, 5'/5, 10'/5	1'/5, 5'/5, 10'/5
Oelabweisung*	6	6

\* gemäss AATCC Test Method 118-1997 (Oil repellency: Hydrocarbon Resistance Test)



**Beispiel 5:** Ein Doppelgewebe mit folgender Komposition: 80% Polyami, 10% PES-Coolmax® und 10% Lycra mit einem Quadratmetergewicht von 170 g wird mit einer geschäumten Flotte beschichtet, um das Gewebe vorwiegend einseitig zu hydrophobieren. Die Beschichtungsflotte enthält sämtliche Chemikalien zur Erzielung des Hydrophobierungseffektes und zur Ausbildung kolumnarer Strukturen.

Wasser	914.5	g/l
Citronensäure	5	g/l
Aluminiumsulfat	0.5	g/l
Phobotex FTC	60	g/l
Glycerin	3	g/l
Lyofix CHN	10	g/l
Tripalmitin	4	g/l
Ceridust 9615A	3	g/l

Die Hydrophobierungsflotte wird über ein schaumerzeugendes Aggregat in die Beschichtungsvorrichtung des Spannrahmens dosiert und so einseitig auf das Gewebe aufgebracht. Die Trocknung erfolgt bei einer Kühlgrenztemperatur von ca. 50 °C auf dem erwähnten Spannrahmen, auf dem anschliessend auch die Kondensation/Fixierung durchgeführt wird. Diese erfolgt bei 160 °C während zwei Minuten.

Die mit dieser Ausrüstung erzielten Effekte (Tab. 5) zeigen eine sehr gute wasserabstossende Wirkung bei gleichzeitig gutem Feuchtigkeitstransport, welcher für Sportbekleidung sehr wichtig ist.

Tab. 5: Prüfdaten der Ausrüstung

	Original	nach 3 Wäschen
Spraytest	100 %	100 %
Abperlnoten	1'/5, 5'/5, 10'/5	1'/4, 5'/4, 10'/4
Wasseraufnahme	7 %	13 %

**Beispiel 6:** Ein Polyamidgewebe mit einem Quadratmetergewicht von 150 g wird mit einer Flotte imprägniert, deren Inhaltstoffe aufgrund der bei der Fixierung eintretenden Selbstorganisation der Komponenten, kolumnare Strukturen ausbilden. Wollpol A 702 (sauer vernetzendes Acrylpräpolymer, Firma Reichhold) und Acrylstearat sind Teile des Bindersystems zur besseren Fixierung des Phobotex FTC, welches in der Flotte mikrodispers emulgiert ist. Die Hydrophobierungsflotte wird mittels eines Foulards auf das Gewebe appliziert, wobei dieses anschliessend auf einem Spannrahmen getrocknet und kondensiert wird. Die Hydrophobierungsflotte besteht aus den folgenden Komponenten:

Wasser	825.5	ml/l
Isopropanol	50	ml/l
Meypro-Guar Casaa M-200	2	g/l
Magnesiumchlorid x 6 H <sub>2</sub> O	4	g/l
Wollpol A 702 50 %	30	g/l
Acrylstearat	10	g/l
Phobotex FTC	75	g/l
Azoisobutyronitril	0.5	g/l

Die Trocknungstemperatur beträgt 60 °C und die Kondensationsbedingungen liegen bei 150 °C und 2.5 Minuten Behandlungsdauer.

Die so durchgeführte Hydrophobierungsausrüstung zeichnet sich durch sehr gute Effekte aus, welche in Tabelle 6 ausgewiesen werden. Das auf diese Weise hydrophobierte Gewebe eignet sich hervorragend für die Verwendung von Sportswear-Artikel.

	Original	nach 3 Wäschen
Spraytest	100 %	100 %
Abperlnoten	1'/5, 5'/5, 10'/5	1'/5, 5'/5, 10'/5
Wasseraufnahme	3 %	8 %

Anhand von zwei weiteren Anwendungsbeispielen wird im folgenden ein "host"-System auf Acrylatbasis beschreiben. Der Ersatz der oben beschriebenen stearinmodifizierten Melamin-formaldehydharze durch stearinmodifiziertes Polyacrylat hat sich unter anderem vorteilhaft für die Emulsionsstabilität erwiesen.

Es wurden verschiedene modifizierte Acrylsäure- und Methacrylsäure-monomere (wie zum Beispiel: Acrylsäure-dodecylester, Methacrylsäure-dodecylester, Acrylsäure- und Methacrylsäureester mit endständiger Tertiärbutylgruppierung, Acrylsäure- und Methacrylsäureester mit Trimethylsilangruppierung) untersucht, welche durch Emulsionspolymerisation ein statisch modifiziertes, schmelzfähiges, vernetzbares Präpolymer ergeben.

**Beispiel 7:** Ein Polyestergewebe mit einem Quadratmetergewicht von 230 g wird mit einer Hydrophobierungsflotte imprägniert, deren "host"-Komponente aus stearylmodifiziertem, vernetzbarem Acrylpräpolymer besteht. Die Herstellung des Acrylpräpolymers erfolgt nach einem Emulsionspolymerisationsverfahren. Das Acrylpräpolymers gelangt als 20 - 40 %ige Stammemulsion zur Anwendung. Zur besseren Stabilisierung des "guest-host"-Systems wird das Triglycerid ("guest"), welches im Zuge der Fixierung auf dem Gewebe zur Schichtoberfläche migriert, bereits während der Acrylatemulsionsherstellung zugemischt. Die, das Acrylpräpolymer und das Triglycerid enthaltende, Stammemulsion wird anschliessend in Verbindung mit den übrigen Chemikalien gemäss der folgenden Vorschrift in eine Wasservorlage eingerührt. Das stearylmodifizierte Acrylpräpolymer zeichnet sich durch eine sehr gute Filmbildung aus, welche während der Trocknung im Temperaturbereich von 60 - 90 °C stattfindet.

Wasser	733	g/l
Isopropanol	80	g/l
Sorbitanmonolaurat (Span 20)	2.5	g/l
Acrylatstamm- emulsion 32 %	180	g/l
Aerosil R 812 S	4.5	g/l

Die Hydrophobierungsflotte wird durch Imprägnierung des Gewebes appliziert. Das Auftragsgewicht beträgt 48 % bezogen auf das Gewebetrockengewicht. Die Trocknungsbedingungen liegen bei 110 °C während 1.5 Minuten. Die anschliessende Kondensation wird bei 150 °C während 2 Minuten durchgeführt.

Die auf Acrylatbasis hergestellte Hydrophobierungsausrüstung ist bezüglich der Hydrophobierungskriterien direkt mit den Phobotex-Ausrüstungen vergleichbar, jedoch mit den Vorteilen einer wesentlich höheren Flottenstabilität und einer praktisch formaldehydfreien Ausrüstung.

	Original	nach 3 Wäschen
Spraytest	100 %	100 %
Wasseraufnahme	6 %	8 %
Abperlnoten	1'/5, 5'/5, 10'/5	1'/5, 5'/4, 10'/4

**Beispiel 8:** Ein Polyestergewebe, dessen Verwendungszweck im Sportswear-Artikelsektor liegt, wird mit einer Hydrophobierungsausrüstung versehen, welche dem bereits mehrfach erwähnten "guest-host"-Prinzip entspricht. Das "host"-System wird von einem Acrylpräpolymer gebildet, welches aus einem Monomergemisch, bestehend aus Methacrylsäure, Methacrylsäuredodecylester und Tertiär-butyl-amino-ethyl-methacrylat (SERPOL QMO 204) nach dem Emulsionspolymerisationsverfahren hergestellt wird. Zur Herstellung der

Acrylatstammemulsion wird dem Monomergemisch 10 % eines Stearyltriglycerides bezogen auf die Monomermasse beigemischt. Der Feststoffgehalt der Acrylatstammemulsion beträgt 35 %. Das, das Triglycerid enthaltende Acrylpräpolymer zeigt ein hervorragendes Schmelzverhalten bei 50 - 90 °C, verbunden mit der erwünschten Filmbildung und der eigendynamischen Orientierung des Triglycerides an der Schichtoberfläche. Zur Herstellung der Hydrophobierungsflotte wird die Acrylatstammemulsion zusammen mit den übrigen, teils vordispersierten Chemikalien (z.B. Aerosil R 812 S) in eine Wasservorlage eingerührt.

Wasser	794	g/l
Isopropanol	50	g/l
Acrylatstamm- emulsion 35 %	150	g/l
Aerosil R 812 S	5	g/l
Polyvinylpyrrolidon K 90	1	g/l

Die Applikation erfolgt durch Imprägnierung des Gewebes mit einem Flottenauftrag von 55 %. Die anschliessende Trocknung wird bei 110 °C während 1.5 Minuten durchgeführt. Durch die nachfolgende Kondensation tritt eine Selbstvernetzung des Acrylpräpolymers ein, woraus eine sehr hohe Waschbeständigkeit resultiert.

Die nach dieser Vorschrift ausgerüsteten Gewebe zeigen sehr gute Hydrophobierungseigenschaften mit einer hohen Waschbeständigkeit, wie sie sonst nur mit fluorierten Hydrophobierungsmitteln erreicht werden.

	Original	nach 3 Wäschen
Spraytest	100 %	100 %
Wasseraufnahme	5 %	7 %
Abperlnoten	1'/5, 5'/5, 10'/5	1'/5, 5'/5, 10'/5

Literatur:

- [1] H.G.Edelmann, C. Neinhuis, M. Jarvis, B. Evans, E. Fischer, W. Barthlott  
"Ultrastructure and chemistry of the cell wall of the moss Rhacocarpus purpurascens: a puzzling architecture among plants",  
Planta (1998) 206, 315-321
- [2] PCT/EP95/02934,  
Prioritätsdaten: P 44 26 962.5 vom 29.07.1994  
Anmelder: W. Barthlott,  
Titel: "Self- cleaning surfaces of objects and process for producing same"
- [3] W. Barthlott, C. Neinhuis,  
"Nur was rauh ist, wird von selbst sauber"  
Technische Rundschau Nr. 10 (1999), 56 - 57

Patentansprüche

1. Hydrophobierungs- oder Oleophobierungs-Ausrüstungsschicht umfassend mindestens zwei Hydrophobierungs- oder Oleophobierungs-Komponenten, wobei eine erste Komponente mindestens ein Dispersionsmittel und eine zweite Komponente mindestens eine dispergierte Phase oder Kolloid umfasst und Dispersionsmittel und dispergierte Phase in einem Gelzustand vorliegen und wobei Kolloide der dispergierten Phase anisotrop im Dispersionsmittel verteilt sind, so dass die Kolloide im Bereich einer Ausrüstungsschichtoberfläche, welche eine Phasengrenzschicht zwischen Ausrüstungsschicht und umgebender Atmosphäre bildet, konzentriert vorliegen.
2. Hydrophobierungs- oder Oleophobierungs-Ausrüstungsschicht gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Ausrüstungsschichtoberfläche eine gegenüber dem Dispersionsmittel gleichwertige oder gesteigerte Hydro- oder Oleophobie aufweist.
3. Ausrüstungsschicht gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die dispergierte Phase hydro- oder oleophobe Kolloide umfasst, welche an der Ausrüstungsschichtoberfläche konzentriert in einer den Hydrophobierungseffekt begünstigenden räumlichen Anordnung vorliegen.
4. Dispergierte Phase gemäss Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass sie mindestens eine unpolare, wasserabstossende Verbindung oder eine Kombination solcher Verbindungen aus einer der folgenden Gruppen umfasst:
  - Silikonöle, fettmodifizierte Ester und Ether als hochsiedende, unpolare Flüssigkeiten,
  - Fettsäureester, C<sub>12</sub> bis C<sub>25</sub> Alkylether und polykondensierte Fettsäureamide als Feststoffe.

5. Dispergierte Phase gemäss Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass die hochsiedenden, unpolaren Flüssigkeiten Glycerinester oder -ether oder Sorbitanester oder -ether umfasst.
6. Ausrüstungsschicht gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die dispergierte Phase feste Partikel umfasst, welche an der Ausrüstungsschichtoberfläche kolumnare Strukturen mit gerichteter Orientierung ausbilden, so dass die Mikrorauigkeit der Oberfläche einen "Lotus"-Effekt erzeugt.
7. Ausrüstungsschicht gemäss Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass die dispergierte Phase mindestens eine Verbindung oder eine Kombination von Verbindungen aus einer der folgenden Gruppen umfasst:
  - mikronisierte Wachse mit Partikelgrössen zwischen 0.1 und 50  $\mu\text{m}$ ,
  - Wachse als fettmodifizierte Aminoalkylierungs- oder Polyamidprodukte,
  - hydrophobe Siliziumdioxid-Nanopartikel mit Partikelgrössen zwischen 5 - 50 nm.
8. Dispergierte Phase gemäss Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass sie mikronisierte Wachse aus der Gruppe der Polyolefin- und Fettsäureamidwachse, und hydrophobiertes Siliziumdioxid umfasst.
9. Ausrüstungsschicht gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Dispersionsmittel mindestens ein Hydrophobierungsmittel oder eine Kombination von Hydrophobierungsmitteln umfasst.
10. Hydrophobierungsmittel gemäss Anspruch 9 aus der Gruppe fettmodifizierter, unpolarer Acrylate, Methacrylate, Isocyanate, Epoxydderivate und Harnstoffderivate.



11. Hydrophobierungsmittel gemäss Anspruch 10 dadurch gekennzeichnet, dass sie monomer, präpolymer oder präpolykondensiert sind.
12. Ausrüstungsschicht gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Dispersionsmittel einen polymeren Binder umfasst.
13. Ausrüstungsschicht gemäss Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, dass der Binder vernetzte präpolykondensierte Formaldehydharze oder deren Einzelkomponenten oder präpolymere Verbindungen oder deren Einzelkomponenten aus der Gruppe der Acrylsäurederivate, Methacrylsäurederivate, Isocyanate, Polyurethane umfasst.
14. Präpolymere gemäss Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, dass sie aus der Gruppe der modifizierten Acrylsäure- und Methacrylsäuremonomeren ausgewählt sind.
15. Präpolymere gemäss Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, dass sie Verbindungen aus der Gruppe der Acrylsäuredodecylester, Methacrylsäuredodecylester, Acrylsäure- und Methacrylsäureester mit endständiger Tertiärbutylgruppierung, Acrylsäure- und Methacrylsäureester mit Trimethylsilangruppierung umfassen, welche durch Emulsionspolymerisation in statisch modifizierte, schmelzfähige, vernetzbare Präpolymere überführbar sind.
16. Ausrüstungsschicht gemäss einem der Ansprüche 13 bis 15, dadurch gekennzeichnet, dass der Binder mehrfach-reaktivgruppentragende Verbindungen umfasst.

17. Ausrüstungsschicht gemäss Anspruch 16, dadurch gekennzeichnet, dass die mehrfach-reaktivgruppentragenden Verbindungen einzeln oder in Kombination aus der Gruppe von Polysacchariden, Glycerin und Gelatine ausgewählt sind.
18. Ausrüstungsschicht gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Gelzustand von Dispersionsmittel und dispergierter Phase durch Energiezufuhr zumindest teilweise reversibel in einen Sol-Zustand überführbar ist.
19. Textiler Artikel umfassend ein Trägermaterial ausgewählt aus einer Gruppe, welche textile Fasern und Flächengebilde umfasst, und eine auf dem Trägermaterial angebrachte Hydrophobierungs- oder Oleophobierungs-Ausrüstungsschicht gemäss einem der vorhergehenden Ansprüche.
20. Textiler Artikel gemäss Anspruch 19, dadurch gekennzeichnet, dass zwischen Trägermaterial und Hydrophobierungs- oder Oleophobierungs-Ausrüstungsschicht eine Primerschicht zur verbesserten Haftung und Anbindung der Hydrophobierungs- oder Oleophobierungsschicht angeordnet ist.
21. Textiler Artikel gemäss Anspruch 20, dadurch gekennzeichnet, dass das Textilgut native Materialien umfasst und die Primerschicht bezüglich Textilgutes quellungsreduzierende und vernetzende Komponenten enthält.
22. Textiler Artikel gemäss Anspruch 20, dadurch gekennzeichnet, dass das Trägermaterial synthetische und Regenerat-Fasern, Gewebe oder Flächengebilde umfasst und die Primerschicht von einer modifizierten Trägermaterialoberfläche oder vernetzten natürlichen oder synthetischen Hydroxyl-, Carbonyl-, Amino- oder Thiolgruppenhaltigen Polymeren gebildet ist.

23. Verfahren zur Applikation einer Ausrüstungsschicht auf ein textiles Trägermaterial aus der Gruppe von Fasern, Geweben und Flächengebilden mit einer Hydrophobierungs- oder Oleophobierungsschicht  
wobei in einem ersten Schritt eine mindestens ein Dispersionsmittel und eine dispergierte Phase umfassende Dispersion gemäss einem der Ansprüche 1 bis 13 auf das Trägermaterial appliziert wird, wobei die Dispersion während des Applizierens in einem Sol-Zustand vorliegt und in einem nachfolgenden Schritt die Dispersion in einen Gelzustand überführt wird.
24. Ausrüstverfahren gemäss Anspruch 23, dadurch gekennzeichnet, dass die Ausrüstungsschicht bis zu einem Trocknungsgrad von annähernd 5% getrocknet wird.
25. Ausrüstverfahren gemäss Anspruch 23, dadurch gekennzeichnet, dass die Dispersion durch eine Oel-in-Wasser (O/W) Emulsion des hydrophoben Dispersionsmittels in Wasser und anschliessendes Einemulgieren der dispergierten Phase hergestellt wird.
26. Ausrüstverfahren gemäss Anspruch 24, dadurch gekennzeichnet, dass der Gel-Zustand durch Energiezufuhr zumindest teilweise reversibel in den Sol-Zustand überführbar ist.
27. Ausrüstverfahren nach Anspruch 23, dadurch gekennzeichnet, dass vor der Applikation der Hydrophobierungs- oder Oleophobierungsschicht die Oberfläche des Trägermaterials mit einer Primerschicht zur verbesserten Haftung der Hydrophobierungs- oder Oleophobierungsschicht versehen wird.

28. Ausrüstverfahren gemäss Anspruch 27, dadurch gekennzeichnet, dass durch die Primerschicht indirekt oder direkt am Trägermaterial fixierten Reaktivgruppen zur kovalenten Bindung der Hydrophobierungs- oder Oleophobierungsschicht bereitgestellt werden.
29. Ausrüstverfahren nach Anspruch 27, dadurch gekennzeichnet, dass das Trägermaterial Baumwollmaterial aus der Gruppe von Fasern und aus Fasern gebildetes Flächenmaterial ist, welches zur Erzeugung der Primerschicht mit einer Vernetzer enthaltenden Lösung imprägniert wird um Eindringen von Wasser in die Baumwollfasern zu verhindern und dadurch die Faserquellung zu minimieren.
30. Ausrüstverfahren nach Anspruch 29, dadurch gekennzeichnet, dass die Imprägnierung unter Verwendung von teilveretherten Hexamethylolmelamin- oder Dimethylolethylenharnstoffderivaten durchgeführt wird und das imprägnierte Trägermaterial anschliessend getrocknet wird.
31. Ausrüstverfahren nach Anspruch 27, dadurch gekennzeichnet, dass das Trägermaterial ein Synthese- oder Regeneratmaterial aus der Gruppe von Fasern, Geweben und Flächengebilden ist und auf der Oberfläche des Trägermaterials mittels Oberflächenmodifikation polymerfixierte Hydroxyl- oder Carbonylgruppen erzeugt werden.
32. Ausrüstverfahren nach Anspruch 31, dadurch gekennzeichnet, dass das Trägermaterial ein Polyestermaterial ist und die Oberflächenmodifikation eine 0.01 bis 1 % Teilverseifung, vorzugsweise eine 0.2 bis 0.4 % Teilverseifung ist.

33. Ausrüstverfahren nach Anspruch 27, dadurch gekennzeichnet, dass das Trägermaterial ein Synthese- oder Regeneratmaterial aus der Gruppe von Fasern, Geweben und Flächengebilden ist und zum Erzeugen der Primerschicht reaktivgruppenthaltige Polymere auf das Trägermaterial aufgebracht und anschliessend vernetzt werden, wobei auf der Oberfläche des Trägermaterials indirekt polymerfixierte Hydroxyl-, Carbonyl-, Amino- und/oder Thiolgruppen erzeugt werden.
34. Ausrüstverfahren nach Anspruch 33, dadurch gekennzeichnet, dass die reaktivgruppenthaltigen Polymere aus der Gruppe von Polysacchariden, Lignin, Polyvinylalkohol gewählt sind und die Vernetzung mittels Verbindungen aus der Gruppe von Isocyanaten und  $\alpha$ -Amylierungsprodukten erfolgt.
35. Ausrüstverfahren nach Anspruch 27, dadurch gekennzeichnet, dass die Dispersion mindestens ein Dispersionsmittel, eine dispergierte Phase und mindestens ein Bindemittel umfasst.
36. Ausrüstverfahren nach Anspruch 35, dadurch gekennzeichnet, dass zur Herstellung der zu applizierenden Dispersion eine Dispersionsmittel und dispergierte Phase enthaltende Emulsion in eine wässrige bindemittelhaltige Lösung einemulgiert wird.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/CH 01/00211

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 D06M15/39 D06M15/423 D06M15/263 D06M13/224 D06M11/79

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 D06M

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 97 00995 A (MINNESOTA MINING & MFG) 9 January 1997 (1997-01-09)  page 1, line 5 - line 9 page 3, line 19 -page 4, line 28 page 11, line 32 -page 12, line 32 page 14, line 24 -page 15, line 32 page 17, line 32 -page 18, line 9; claims; examples ---	1-3, 6-11, 19, 23
X	GB 763 464 A (ICI) 12 December 1956 (1956-12-12) the whole document ---	10, 11
X	US 4 610 915 A (CRENSHAW SUSAN L H ET AL) 9 September 1986 (1986-09-09) column 9, line 59 -column 10, line 19; examples --- -/--	10

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.☒ Patent family members are listed in annex.

## \* Special categories of cited documents:

\*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

\*E\* earlier document but published on or after the international filing date

\*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

\*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

\*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

\*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

\*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

\*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

\*&amp;\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

26 June 2001

Date of making of the international search report

09/07/2001

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Koegler-Hoffmann, S

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/CH 01/00211

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	DE 197 01 550 A (HOECHST TREVIRA GMBH & CO KG) 23 July 1998 (1998-07-23) page 1, line 12 - line 27	20, 21, 27-31, 33
A	PROF.DR. H.-K. ROUETTE: "Lexikon für Textilveredlung", LAUMANN-VERLAG, DÜLMEN XP002170546 page 1594 -page 1595	

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/CH 01/00211

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 9700995 A	09-01-1997	US 5888290 A AU 704867 B AU 5964596 A CA 2225526 A EP 0837963 A JP 11509585 T	30-03-1999 06-05-1999 22-01-1997 09-01-1997 29-04-1998 24-08-1999
GB 763464 A		BE 534245 A FR 1118090 A	30-05-1956
US 4610915 A	09-09-1986	CA 1225013 A US 4588457 A	04-08-1987 13-05-1986
DE 19701550 A	23-07-1998	BR 9800014 A EP 0854163 A TR 9800060 A US 6074753 A	30-03-1999 22-07-1998 21-08-1998 13-06-2000



# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PC1/CH 01/00211

## A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 D06M15/39 D06M15/423 D06M15/263 D06M13/224 D06M11/79

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 D06M

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO 97 00995 A (MINNESOTA MINING & MFG) 9. Januar 1997 (1997-01-09)  Seite 1, Zeile 5 - Zeile 9 Seite 3, Zeile 19 - Seite 4, Zeile 28 Seite 11, Zeile 32 - Seite 12, Zeile 32 Seite 14, Zeile 24 - Seite 15, Zeile 32 Seite 17, Zeile 32 - Seite 18, Zeile 9; Ansprüche; Beispiele ---	1-3, 6-11, 19, 23
X	GB 763 464 A (ICI) 12. Dezember 1956 (1956-12-12) das ganze Dokument ---	10, 11
X	US 4 610 915 A (CRENSHAW SUSAN L H ET AL) 9. September 1986 (1986-09-09) Spalte 9, Zeile 59 - Spalte 10, Zeile 19; Beispiele --- -/-	10

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen:

\*A\* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

\*E\* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

\*L\* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

\*O\* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

\*P\* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

\*T\* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

\*X\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung: die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

\*Y\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung: die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann nahelegend ist

\*Z\* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

26. Juni 2001

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

09/07/2001

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl.  
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Koegler-Hoffmann, S

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	DE 197 01 550 A (HOECHST TREVIRA GMBH & CO KG) 23. Juli 1998 (1998-07-23) Seite 1, Zeile 12 - Zeile 27	20, 21, 27-31, 33
A	PROF.DR. H.-K. ROUETTE: "Lexikon für Textilveredlung", LAUMANN-VERLAG, DÜLMEN XP002170546 Seite 1594 -Seite 1595	

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/CH 01/00211

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 9700995 A	09-01-1997	US 5888290 A AU 704867 B AU 5964596 A CA 2225526 A EP 0837963 A JP 11509585 T	30-03-1999 06-05-1999 22-01-1997 09-01-1997 29-04-1998 24-08-1999
GB 763464 A		BE 534245 A FR 1118090 A	30-05-1956
US 4610915 A	09-09-1986	CA 1225013 A US 4588457 A	04-08-1987 13-05-1986
DE 19701550 A	23-07-1998	BR 9800014 A EP 0854163 A TR 9800060 A US 6074753 A	30-03-1999 22-07-1998 21-08-1998 13-06-2000

**This Page Blank (uspto)**